

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

Japanese Patent Laid-open No. Sho49-53983

METHOD FOR MANUFACTURING POLYPROPYLENE - (HEXENE-1) COPOLYMER

Main objects of this invention are to provide new random thermoplastic elastomeric polypropylene - (hexene-1) copolymer having a crystalline propylene part (sequence) and an amorphous part, and to provide a method for manufacturing the same.

The elastomeric copolymer of propylene and hexene-1 according to the invention has crystalline degree of 40 to 70, and melt index of 0.01g to 200g / 10 min. with the content of hexene-1 being 10 wt % to 50 wt % of the copolymer.

The method for manufacturing the elastomeric copolymer of propylene and hexene-1 includes the following step: propylene and hexene-1 are polymerized in a slurry of saturated fatty or alicyclic hydrocarbon of one or more species at the temperature of 0 °C to 100 °C under the pressure of 1.4 kg / cm² to 211 kg / cm², using a catalyst which consists of solid γ - titanium trichloride, and organic aluminum compound or the mixture of organic aluminum compound and single or composite metallic hydride of the family of I A, II A, or III A in the periodic law with the ratio of aluminum to titanium being some 0.8 to 4, with the atomic ratio of all of the other metals to aluminum being less than 1, and with the maximum number of carbon atoms of each hydrocarbon radical in the catalyst being 18, under the conditions that at least 10 % of the feeding monomer is converted into the polymer.

優先権主張
 国名 アメリカ合衆国
 出願日 1972年8月18日
 出願番号 第281942号
 比 例 日1973年5月12日
 出願番号 第369273号
 出願日 年 月 日
 出願番号 第 号



特 許 願 (B)
 決記号なし

昭和48年8月16日

特許庁長官 齊藤英雄 殿

1. 発明の名称 ポリプロピレン-(ヘキセン-1)
 キロウジエポキシ センクホホウ
 共重合体の製造方法
2. 発明者
 住 所 アメリカ合衆国デラウェア州19810ウイلمントン・
 ブランディウインド・ベニントドライブ2404
 氏 名 アンドレア・フリック (ほか1名)
3. 特許出願人
 住 所 アメリカ合衆国デラウェア州ウイلمントン・
 マーケットストリート1007
 名 称 イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー
 (氏名)
 代 表 者 エイ・エヌ・リーディ
 住 所 アメリカ合衆国
 代 理 人 〒107
 住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
 日 本 自 転 車 会 館
 氏 名 (6078) 井原士 小 田 島 平 吉
 電 話 585-2256 (ほか1名)



明 細 書

1 [発明の名称]

ポリプロピレン-(ヘキセン-1)共重合体の
 製造方法

2 [特許請求の範囲]

共重合体がランダムであり且つアイソタクティ
 ックポリプロピレン部分と無定形部分から誘導さ
 れた結晶部分を含み、該共重合体は0.1~200
 のルト・インテックスを有し、該共重合体の結晶度
 数は約40~70であり、そして該共重合体は高エ
 ネルギー電子ビーム放射線により交叉結合しない
 ことを特徴とする、ヘキセン-1から誘導された
 部分約10~50重量多を含む熱可塑性エラス
 トマー性ポリプロピレン-(ヘキサン-1)共重
 合体。

3 [発明の詳細な説明]

熱可塑性エラストマーは、エラストマー性材料
 の物理的性質を得るために、配合又は交叉結合を
 必要としないので、工業的に魅力ある材料である。
 疎鎖な単位の部分的に結晶化した共重合体は、
 それが簡単な方法でつくられるならば、特に望ま
 しいものである。所望の物理的性質を満足するよ
 うなブロック共重合体もすでにつくられている。
 ポリプロピレンのブロックを含む種々の共重合
 体は当業界において公知である。例えば、英国特
 許第957777号においては、エチレン-
 プロピレン・ブロック共重合体の製法が記載され
 ている。米国特許第3529037号には、成糖
 のエチレン-プロピレン共重合体との混合物の状
 態の、10重量多より多くないエチレン、1-ブ

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49-53983
 ⑬公開日 昭49.(1974) 5.25
 ⑭特願昭 48-91369
 ⑮出願日 昭48.(1973) 8.16
 審査請求 有 (全15頁)

庁内整理番号

⑮日本分類

7180 45
 6653 45

260)211
 260)A272.1

テンXは1-ヘキセンを含んだプロピレンの高結晶性共重合体が記載されている。可塑性及びゴム性の両方の性質をもつた他のブロック共重合体は、米国特許第378606号に記載されている。これらの重合体は少くとも2種の異つたオレフィンの不規則な共重合体ブロックを交互に含む直鎖状又は分岐鎖状の1-オレフィンのブロックを有している。

カナダ特許第867488号には、少くとも結晶化可能なポリ(α-オレフィン)ブロックが無定形のポリ(α-オレフィン)ブロックと交互に存在するエラストマー性ブロック共重合体が記載されている。

ブロック共重合体をつくる通常の手法は、1個の容器又は多段式の配置をした容器中において、

tailinity number)が約40~70であることを特徴とする。

本発明の共重合体は、固体の $r-TiCl_3$ 触媒、並びに有機アルミニウム化合物及びそれと周期率表の第I A、II A又はIII A族の金属の有機金属又は単一もしくは複合金属水素化物との混合物から成る群から選ばれた共触媒(co-catalyst)の存在下において、プロピレン及びヘキセンを同時に共重合させることによりつくられる。この場合、共触媒中のアルミニウム対チタンの原子比は約0.8~4であり、且つ他のすべての金属対アルミニウムの原子比は約1を超えない。有機金属化合物中の金属元素に結合した各炭化水素基の炭素原子の最大数は18である。重合は0~100°Cにおいて且つ略々大気圧ないし約8000 psigの

交互に異つた単量体を仕込み、各単量体が実質的に消費しつくされるまで重合させる方法である。この中にはブロック共重合体の製法が含まれているが、現在まで異つた単量体を単に共重合させるだけでは熱可塑性エラストマーとして非常に適した生成物は得られていない。

本発明に従えば、結晶性のプロピレン部分(sequence)と無定形部分とを有する新規なランダム熱可塑性エラストマー性ポリプロピレン(ヘキセン-1)共重合体並びにその製造法が提供される。共重合体の約10~50重量%はヘキセン-1から誘導され、残りはプロピレンから誘導される。そのメルト・インデックス(melt index)は0.01~200である。赤外分光法によつて決定された共重合体は、結晶度数(cry-

圧力で行なわれる。

$TiCl_3$ の濃度は全原料単量体に基づいて0.0001~0.15モル%であり、且つ原料プロピレン対ヘキセンのモル比は約(1~3):1である。

本発明の目的に対して、本明細書で用いられるいくつかの言葉を以下定義しておく：

「有機金属化合物」又は「有機金属」という言葉は、炭素が金属元素に直接結合している化合物である。この定義には、金属元素が炭素のみに結合している場合、例えばトリエチルアルミニウム、並びに金属元素と例えばハロゲン、酸素、硫黄、窒素又は水素の如き元素との間に少くとも1個の結合が存在する場合が含まれる。

「単一の金属水素化物」は、単一の金属の水素化物、例えば水素化ナトリウムである。

英特許第 967777 号に記載されている。該

英特許の触媒は近似的な実験式が $(TiCl_3)_x$ 、

$(AlCl_3)_y$ である。一般に、格子中に $AlCl_3$

を含む適当な $TiCl_3$ は三塩化チタン対塩化アルミニウムのモル比が約 5 : 1 ~ 1 : 1 以内である。

本発明方法において共触媒として適した種々の有機金属化合物としては次のものが含まれている：

例えばリチウム、マグネシウム及びアルミニウムの化合物、特にブチルリチウム、フェニルリチウム、ヘキシルリチウム、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクタールアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリオクタデシルアルミ

「複合金属水素化物」は、単一の化合物中にもくとも 2 種の金属が結合した水素化物例えば水素化リチウムアルミニウムである。

「 γ -三塩化チタン」は、三塩化チタンの一つの結晶形である。この材料は通常四塩化チタンをアルミニウムアルキル (aluminum alkyl) で還元することによりつくられ、普通その結晶格子の中に若干の塩化アルミニウムを含んでいる。このアルミニウムは金属対チタンの原子比の決定の原には数えない。

本発明方法に用いられる好適な三塩化チタン触媒の一つは、塩化アルミニウムの存在下において、 $TiCl_3$ をアルミニウムアルキルで還元することにより得られる。アルミニウム粉末も別の還元剤である。この物質をつくる適当な方法は、例えば

ニウム、エチルジメチルアルミニウム、ブチルジエチルアルミニウム、ジエチルデシルアルミニウム、ジエチルオクタデシルアルミニウム、ジブチルペンタデシルアルミニウム、ブチルエチルペンチルアルミニウム、ブチルエチルヘプタデシルアルミニウム、トリオクタデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムニトキシド、ジエチルアルミニウムイソプロポキシド、ジイソブチルアルミニウムネオプロキシド、エチルメチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムメトキシド、ドデシルアルミニウムニトキシド、ジオクタデシルアルミニウムイソプロポキシド、ドデシルエチルアルミニウムヘキソキシド、イソオクタールペンチルアルミニウムペントキシド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、

エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジプロミド、イソブチルアルミニウムジクロリド、ジネーヘキシルアルミニウムクロリド、ネードデシルアルミニウムジクロリド、ジオクタデシルアルミニウムクロリド、デシルエチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミド、ジエチルアルミニウムプロミド、イソアミルドデシルアルミニウムイオジド、ブチルアルミニウムセスキイオジド、フェニルアルミニウムセスキイオジド、ジブチルアルミニウムフルオリド、オクタデシルアルミニウムフルオリド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジシクロヘキシルアルミニウムハイドライド、ネーブチル-ネーブチルマグネシウム、ジ

—sec—ブチルマグネシウム、n—ブチル—sec—
ブチルマグネシウム、ジ—n—オクチルマグネ
シウム、ジ—n—ドデシルマグネシウム、ジ—シ
クロヘキシルマグネシウム、ジシクロドデシルマ
グネシウム、n—ブチルシクロヘキシルマグネシ
ウム、n—ブチルベンジルマグネシウム、イソペ
ンチルアリルマグネシウム、ジイソペンチルマ
グネシウム、sec—ブチルヘキセニルマグネシウム、
ベンジルペンテニルマグネシウム、sec—ブチル
シクロヘキセニルマグネシウム、ジシクロヘキセ
ニルマグネシウム、ベンジルシクロヘキセニルマ
グネシウム、3—フェニルペンテニルエチルマ
グネシウム、メチルマグネシウムクロリド、メチル
マグネシウムブロミド、メチルマグネシウムイオ
ジド、エチルマグネシウムクロリド、エチルマ
グ

ネシウムブロミド、n—ブチルマグネシウムクロ
リド、sec—ブチルマグネシウムクロリド、アミ
ルマグネシウムクロリド、アミルマグネシウムブ
ロミド、ヘキシルマグネシウムブロミド、ヘブチ
ルマグネシウムブロミド、オクチルマグネシウム
クロリド、シクロヘキシルマグネシウムクロリド、
n—ドデシルマグネシウムイオジド、ビニルマ
グネシウムブロミド、アリルマグネシウムクロリド、
アリルマグネシウムブロミド、クロチルマグネシ
ウムクロリド、クロチルマグネシウムブロミド、
ヘブテニルマグネシウムブロミド、ドデセニルマ
グネシウムブロミド、シクロヘキセニルマグネシ
ウムブロミド、ベンジルマグネシウムブロミド、
ブチルマグネシウムハイドライド、及びシクロヘ
キシルマグネシウムハイドライド。

本発明方法において共触媒として用いることが
できる金属水素化物は、ザ・ケミカル・ラバー・
コンパニー (The Chemical Rubber Co.) ハン
ドブック・オブ・ケミストリー・アンド・フィジ
ックス (Handbook of Chemistry and Physics)
第45版 (1964) 所載の元素の周期率表にあ
る第ⅠA、ⅡA、及びⅢA族の金属の水素化物か
ら選ばれる。

本発明方法で用いることができる代表的な金属
水素化物は、水素化カリウム、水素化リチウム、
水素化カルシウム、水素化ストロンチウム、水素
化バリウム、及び水素化リチウムアルミニウムで
ある。

好適な共触媒は、有機アルミニウム化合物、殊
にトリアルキルアルミニウム、及びハロゲン化ア

ルキルアルミニウムであり、そして特にアルキル
アルミニウムクロリド、なかんずくトリエチルア
ルミニウム (TEAL) 及びジエチルアルミニウ
ムクロリド (DEAC) 並びにそれらの混合物で
ある。

共触媒の混合物を用いる場合には、DEALと
TEALのモル比を約20:1~3:1の範囲内、
好ましくは10:1~4:1に保つことが好まし
い。ジアルキルアルミニウムハライドを共触媒と
して単独で用いる場合には、任意の固体の $r-TiCl_3$
が適当な触媒である。トリアルキルアル
ミニウムを共触媒として単独で用いる場合には、
結晶格子中に既に $AlCl_3$ を含んでいる $r-TiCl_3$ 触
媒を選び、 $TiCl_3$ と $AlCl_3$ の最大モル比が約
25:1になるようにすることが必須である。

$TiCl_4$ 対 $AlCl_3$ のモル比が約 3 : 1 を超える場合には、通常 $DEAC$ を触媒に加えることが必要である。そうしないと一定の結晶部分をもつ共重合体が得られる代りに不十分な結晶性をもつた共重合体が得られる。 $DEAC$ と $TEAL$ の両方を共触媒として用いる場合には、最も適当な $r-TiCl_4$ は $TiCl_4$ 対 $AlCl_3$ のモル比が 2.5 : 1 ~ 3 : 1 であるが、4 : 1 ~ 1 : 1 の比が極めて満足すべき結果を与える。 $DEAC$ 対 $TEAL$ のモル比は好ましくは約 20 : 1 ~ 3 : 1、特に好ましくは 10 : 1 である。 $TEAL$ は共重合体中の無定形部分の割合に直接影響を与えるものと信じられる。

重合反応は 1 種又はそれ以上の飽和脂肪族又は脂環式炭化水素中においてスラリー法として操作す

一般に高温の方がヘキサンが共重合体中へ導入され易い。重合体の組成物は温度、触媒（例えば $DEAC/TEAL$ の比が減少するとヘキサンが導入され易い）、及び反応の型によつて変化する。生成物はバッチ反応によつてつくることができ、この場合にはすべての単量体を開始時に加え、且つ反応途中には生成物を除去しない；また単量体を連続的に加えるが、生成物を除去しない半連続法、或いは単量体を連続的に加え且つ生成物を連続的に除去する連続法によつて反応を行なうこともできる。バッチ反応においては、原料のプロピレン対ヘキセン-1 のモル比は約 1 ~ 3、好ましくは 1.5 ~ 2.5 である。モル比が高くと、アイソタクティックなポリプロピレンに似た可塑性材料が得られ；モル比が低いと生成物は機械的性質、

ることが好ましい。適当な脂肪族又は脂環式炭化水素は 2 ~ 12 個の炭素原子を有し且つディーゼル油の組成を含んでいる。勿論、脂環式炭化水素は少なくとも 8 個の炭素原子を含んでいる。芳香族炭化水素（例えばキシレン又はトルエン）も用いることができるが、あまり好適でない。この方法は増粘剤を加えずに行なうこともでき、過剰のプロピレン及びヘキセンが稀釈剤として作用する。

重合は約 0 ~ 100 °C の温度範囲で行なわれる。しかしながら、約 70 °C 以上の温度では十分に注意しなければならない。というのはこの温度範囲内では生成物の溶液が生じ、そのため生成物の分離が困難になるからである。75 °C の温度は最も実用的な上限であり、一万約 20 °C の温度（約室温）が便利で実用的な下限である。

例えば引張強さが乏しい。

反応条件及び反応温度は、約 10 ~ 50 重量部のヘキセンを含む最終重合体組成物が得られるように調節する。共重合体が 10 部より多いヘキセンを含む場合には、共重合体は実質的なエラストマー的な性質をもたない熱可塑性をもつた応力-ひずみ（stress-strain）特性を示す。ヘキセンが 50 部より多い共重合体組成物においては、該組成物は等張性のない低い引張強さを有する。約 20 ~ 40 重量部のヘキセンは熱可塑性とエラストマー性との特に望ましい均衡をもつた組成物が得られ、従つてこのような組成物が好適である。

三塩化チタンの量は、反応器中の全原料単量体に対して約 0.0001 ~ 0.15 モル部の水準で保持する。好適な量では 0.01 ~ 0.02 モル部す

タンである。

触媒剤（例えば炭化水素液体）の量は臨界的ではないが、スラリが良く攪拌でき且つ効果的な熱伝達が得られるのに十分な量でなければならない。

プロピレンは常圧においてガスである（沸点 -42.7°C ）から、バッチ重合は密閉した容器又はオートクレーブ中で行なわれる。共重合反応は圧力を上げると僅かに有利になるが、価格の点から云つて 211 Kg/cm^2 (3000 psi)を超えらる圧力は実用的ではない。好適な圧力範囲は約 $14\sim 352\text{ Kg/cm}^2$ ($20\sim 500\text{ psi}$)であり、最も実用的で、従つて好適な圧力は約 $21\sim 211\text{ Kg/cm}^2$ ($30\sim 3000\text{ psi}$)である。約 $211\sim 211\text{ Kg/cm}^2$ ($3000\sim 30000\text{ psi}$)の間では生成物の品質に僅かしか改善が見られな

て周知である。水素又は連鎖移動剤が多いと、低分子量の共重合体生成物が生じる。水素の場合には、 40°C において約 $0.2\sim 21\text{ Kg/cm}^2$ ($3\sim 30\text{ psi}$)の分圧の水素が満足すべき結果を与え、約 $0.35\sim 14\text{ Kg/cm}^2$ ($5\sim 20\text{ psi}$)の分圧が好適である。勿論この分圧は温度と共に変化するが、周知の数学的關係を用い各温度に対して容易に計算することができる。 40°C において 21 Kg/cm^2 (30 psi)の分圧は全単量体の重量に基いて水素約 20000 ppm に相当する。 $0.85\sim 14\text{ Kg/cm}^2$ ($6\sim 20\text{ psi}$)の好適な範囲は約 $10\sim 60000\text{ ppm}$ に相当する。他の適当な連鎖移動剤としては、ジアルキル亜鉛化合物、例えばジエチル亜鉛；及びアルキル亜鉛ハイドライド、例えばブチル亜鉛ハイドライドがある。亜鉛化合物の濃度は原料単量体に

い。好適な範囲の下限は僅かに大気圧よりも高い所にあり、従つて重合体に対し若干の推進力が与えられる。

重合反応は原料単量体の重量に基いて少なくとも10%の転換率が得られるのに十分な時間行なわれる。バッチ又は半連続法においては、転換率は約30～95%の範囲であることが好ましい。何故ならば重合体生成物の性質はこの時最適になるからである。気合体の種類、従つてその性質は転換率と共に或程度変化することに注目すべきである。

共重合体の分子量は水素又は他の適当な連鎖移動剤（chain transfer agent）を重合混合物中に混入することによつて調節することができる。このような重合体の分子量の調節は当業界におい

蒸いて約0.001～0.2モル多でなければならない。

生成物は無定形及び結晶性の部分の存在を決定する物理的方法によつて特徴付けられる。重要な特徴となる物理的性質としては、熱可塑性、伸びが低い場合（5～300%）の高モジュラス、高結晶度数、室温において一定の降伏点がないこと、及び伸びが低い場合の回復性である。当業者には明らかなように、本明細書において、「結晶性」、「無定形」、「硬い」及び「軟かい」という用語は、分離したセグメントと相対して、重合体塊における共重合体セグメントの状態を意味する。

本発明の重合体は、従来法の重合体、特にブロック共重合体、結晶可能なステレオブロック共重合体、及び半結晶性のステレオブロック共重合体、

並びに均質重合体 (homopolymer) と区別する。

本発明の共重合体は、ASTM D-1238-65 に従い 2100 グラムの荷重下に 190℃ で測定して、メルト・インデックスが 0.01 ~ 200 g/10 分を示す。

本発明の共重合体の応力-歪曲線は、アイソタクティック・プロピレン均質重合体と半結晶性のステレオブロック共重合体との間にあり、伸びの低い場合における低モジュラスを特徴としている。本発明の共重合体は融点がアイソタクティックよりも僅かに低い。これらの新規共重合体は高耐衝撃性ポリプロピレンとして知られている硬性ポリプロピレンに比べ、著しく低い曲げモジュラスを有している。優れた引裂強度耐性は、プロピレン

-エチレン・ブロック共重合体、例えば結晶可能なステレオブロック共重合体に比べ、これらの共重合体を優れたものとしている。

結晶部分及び無定形の部分から構成されるかたい部分及び軟かい部分のために、この共重合体は、伸びが約 50 % を超えない場合に、良好な回復性をもつたエラストマーの特性を有している；同時にそれらは熱可塑性材料として加工することができ、通常のゴムのように硬化させる必要はない。無定形部分の性質は正確には知られていないが、重合体のこれらの部分は、ポリ(ヘキセン-1)、並びに無定形ポリプロピレン及び無定形ポリプロピレン-(ヘキセン-1) 共重合体から成ることができる。プロピレン部分の平均の長さは、約 4 ~ 9 単位であるが、ヘキセン部分の平均の長さは

約 1 ~ 2 単位である。

共重合体の性質を決定する他の二つの主要因は混入されたヘキセンの割合及びポリプロピレンの結晶度である。

ヘキセンの割合は室温において赤外スペクトルから決定するのが最も良い。この場合、プロピレンに対しては 10.3 ミクロンの吸収帯、ヘキセン-1 に対しては 13.8 ミクロンの吸収帯を用い、吸収係数はプロピレンの均質重合体に対しては 0.3 / ミル、ヘキセン-1 の均質重合体に対しては 0.16 / ミルである。

吸収係数は次式によつて定義される：

$$\text{吸収係数} = \frac{\text{均質重合体の吸収率}}{\text{フィルム thickness (ミル)}}$$

ヘキセンの量は次式から計算される：

$$\text{ヘキセン-1 の重量 \%} = \frac{\text{ヘキセン}}{\text{プロピレン} + \text{ヘキセン}} \times 100\%$$

$$\text{ヘキセン} = \frac{13.8 \text{ ミクロンにおける共重合体の吸収率}}{0.16}$$

$$\text{プロピレン} = \frac{10.3 \text{ ミクロンにおける共重合体の吸収率}}{0.3}$$

共重合体の物理的性質は結晶度数に最も敏感である。これは 10.3 及び 10.3 ミクロンにおけるプロピレンの吸収帯から計算される。例えば、市販のアイソタクティックポリプロピレンの結晶度数は 10.3 ミクロンにおける吸収を 10.3 ミクロンにおける吸収で割ることによつて得られ、約 80 である。従つて、プロピレン/ヘキセン共重合体の結晶度数は次式から計算される：

$$\text{結晶度数} = \frac{10.3 \text{ ミクロンにおける吸収率}}{10.3 \text{ ミクロンにおける吸収率}} \times 100$$

上記2種の赤外スペクトルの関係式を用いて、
 $T E A L$ の存在下において市販の $(TiCl_3)_2AlCl_3$
 触媒成分〔スタウファー・ケミカル・カンパニー
 (Stauffer Chemical Co.) から得られた
 「 $TiCl_3 \cdot AAX$ 」及び「 $TiCl_3 \cdot AA$ 」を用いて得ら
 れたプロピレン-（ヘキセン-1）共重合体の結
 晶度数は僅かに30～38であることがわかった。
 DEA 及び $T E A L$ の混合物を $T E A L$ のみの
 代わりに用いた場合、結晶度数が50～65で、
 熱可塑性をもつたエラストマー的挙動を示す重
 合体が得られた。

プロピレンとヘキセン-1の良好な共重合体は、
 結晶度数が約4～70、好ましくは45～65で
 あり、そして好ましくは混入されたヘキセン-1
 を約15～45重量多を含む。ヘキセン成分の量

り、或いは注形して配向させることができるフィ
 ルムにすることができる。またそれらは成形して、
 例えば自動車の内装、床のタイル、又は靴底、箱
 及びボールの如き成形品にすることができ、イン
 キ及び高温溶融接着剤に用いることができる。

本発明の共重合体は、ポリプロピレンがそのあ
 まりにも高い剛性と乏しい応力亀裂の挙動のため
 に使用できない用途に、及び可増剤のブルーミン
 グ(blooming)のためにポリ塩化ビニルを用い
 ることができない用途において有用である。

本発明の共重合体は、ガラス転移温度が約-20
 °C以下の実質的に無定形のエチレン共重合体の配
 合物約10～50重量多と配合することが有利で
 ある。このようなエチレン共重合体には、EPDM
 ゴム、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン

が増加すると、引張強度、引張強さ、及び匹敵す
 るメルト・インデックスにおけるモジュラスを減
 少する。

本発明の重合体は放射線によつて交叉結合し得
 ないことを見出した。高エネルギーをもつ電子ビ
 ームの放射線は、従来種々のポリオレフィンを交
 叉結合させるのに満足に用いられた周知の方法で
 ある。交叉結合は通常重合体の粘着状態の増加に
 よつて示される。粘度が増加しないことは交叉結
 合しないことを意味し、粘度が減少することは劣
 化を意味する。本発明の重合体は高エネルギー電
 子ビーム放射線によつて解重合される。

本発明の熱可塑性エラストマーは多くの用途に
 において有用である；それらは例えば吹込成形して
 (blow-mold)瓶にしたり、紡糸して繊維にした

／アクリル酸アルキル共重合体、及びイオノマー
 の(isomeric)エチレン／メタクリル酸共重合
 体が含まれる。このような共重合体配合物は低温
 における物理的性質が改善され、例えば上記本発
 明の共重合体よりも低い脆化温度をもっている。

本発明の共重合体の製法を下記の代表的な実施
 例によつて例示するが、これらの実施例において
 すべての割合は特に特記しない限り重量によるも
 のとする。

実 施 例 1

A、触媒の製造（英国特許第957777号）

攪拌式容器中で、乾燥窒素下において、60～
 70°Cにて20時間、1067g(0.8モル)の
 $AlCl_3$ 、600mlのオレフィンを含まない沸点
 200～250°Cのディーゼル油馏分、及び

1692 ml (12 モル) のトリエチルアルミニウムを混合する。次に、0℃において220分以内に、2192 ml (20 モル) の $TiCl_4$ を傾下する。懸濁液をさらに3時間0℃において攪拌し、一晚放置し、6時間110℃で攪拌する。次いでオレフィンを含まないディーゼル油溜分600 ml を加える。

B、重合

精製して窒素を充じたカーヘキサン4 L、プロピレン850 g、精製したカーヘキセン1870 g、及びトリエチルアルミニウム15ミリモルを空気と水分とを除去した3ガロンの攪拌式オートクレープに導入する。反応混合物を40℃に加熱し、全圧力を5.6 kg/cm²にする。この点において上記Aで記載した方法でつくつた $TiCl_4$ 140

ミリモルを窒素の圧力により導入する。重合は烈しく攪拌しながら45～49℃において1+時間行ない、次いで200 ccのメタノールを加え、過剰のポリプロピレンを排気することにより重合を停止させる。重合体スラリを分別し、数回約5ガロンのメタノールで洗滌する。60℃において一晚真空炉中で重合体を乾燥すると、粉末の形の白色重合体660 gが得られる。この重合体は23.5%のヘキセンを含み、結晶収率は60である。この重合体のメルト・インデックスは0.01 g/10分であつた。 C^{13} NMR分析の結果、ポリプロピレン部分は大部分アイソタクティックであることが示された。アイソタクティック性は文献のスペクトルと比較することにより計算され、90%以上であつた。[イグリュウ・オー・クレイン・ジ

ユニアー (W. U. Crain, Jr.)、エー・ザンベリ (A. Zambelli)、及びジュー・ディー・ロバーツ (J. D. Roberts)、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、第4巻、第380頁 (1971年)]。

実施例 2～7

異つた単量体濃度で実施例1Aにおいて記載されたように実験を行なつた。これらの実施例のいくつかは連鎖移動剤として水素の存在下で実験を行ない、通常のプラスチック加工機で加工するのに適した共重合体を得た。第1表には各実施例に用いる実際の成分と共重合体の最終組成を示す。これらの重合体の物理的性質を第2表に示す。

表 1 表 反応パラメータ

実施例	T _r (°C)	P _r (kg/cm ²)	ポリプロ ビレン (%)	ヘキセン-1 (%)	TiCl ₃ (ミリモル)	単量体に基く Ti(モル%)	TEAL (ミリモル)	収率 (%)	反応 時間 (時間)	ヘキセ ン-1 含量 (%)	結晶 度 (%)	H ₂ 40°C ^(a) (kg/cm ²)
2	50	5.6→3.4	850	670	14	.049	15	380	1	17	58	-
3	50	7.0→4.5	1700	1550	20	.034	25	1350	1	29	52	-
4	45	8.4→4.7	1900	1750	16	.024	16	1700	2	24	57	0.7
5	60	8.4→1.5	1900	1750	16	.024	16	1300	1-1/4	21	57	0.85
6	47	8.6→3.8	1900	1750	16	.024	16	1100	2	24	57	0.5
7	47	7.7→4.2	1900	1675	15	.023	16	1200	1	15	65	-

(a) 反応器にH₂を加えた時40°Cでかつた。

表 2 表 物理的性質

実施例	M. I. (1)	Γ_B (kg/cm ²) (2)	E % (2)	M ₁₀₀ (kg/cm ²) (2)	M ₂₀₀ (kg/cm ²) (2)	M ₃₀₀ (kg/cm ²) (2)	引裂強さ (kg/cm) (3)	結晶 率 (%) (4)	圧縮固定 率 (%) (5)	バシヨ ア 特性 (6)	ノツチ付 率 (%) (7)	ショア カタさ (8)	T _g (°C) (9)
1	0.01	211	500	809	879	105	104	134	77	-	93	45	-2
2	0.01	306	570	123	130	141	136	132	82(20)*	38	12**98	56	-2
3	0.01	123	515	527	63	773	625	144	62	21	13**91	35	-2
4	1.80	264	330	176	193	246	858	144	85(20)*	25	12**91	49	-2
5	0.9	148	270	148	155	-	112	142	75	31	13**97	54	-1
6	8.0	183	100	105	123	158	107	144	75	32	13**98	58	-2
7	0.1	-	-	-	-	-	130	142	-	-	-	-	-2

(1) フレト・インテックス、190°Cにおいて2160gの荷重(9/10分) ASTM D-1238-66

(2) ASTM D-412、25°C

(3) ヘッド速度: 50インチ/分。クロス速度: 20インチ/分。25°Cにて。

(4) ASTM 395B

(5) ASTM D-256

(6) ASTM D-2240

* 100°Cで24時間焼成した後。

** 反応器内。

実施例 8~13

($TiCl_3$), $\cdot AlCl_3$ (スタウファー・ケミカル・カンパニーから市販されている「 $TiCl_3AA$ 」触媒)を用い実施例1Bの方法で重合を行なった。
 表Iは成分を示し、表IIは表I表の脚註で示した方法により決定された重合体の物理的性質を示す。

表 II

実施例	T (°C)	P (psi)	プロピレン (g)	ヘキセン-1 (g)	H_2 (kg/cm ²)	単量体濃度 (モル%)	$TiCl_3$ (ミリモル)	DEAC (ミリモル)	TEAL (ミリモル)	反応時間 (時間)	収量 (g)	重合体 ヘキセン (wt.%)	粘度
8	30	77→69	1500	1345	0.35 20°Cにて	.038	20	37	8	8	800	13	70
9	40	110→60	2000	2356	7 20°Cにて	.05	40	80	20	4	1700	13	65
10	40	100→68	2000	1809	0.35 20°Cにて	.036	25		112	2	1000	115	68
11	40	100→26	2000	2350	0.35 40°Cにて	.026	20*	47	8	6	1800	38	47
12	40	110→32	2000	2350	0.35 40°Cにて	.026	20	47	8	10	2100	23	57
13	40	100→52	1500	1345	0.35 13°Cにて	.039	15	27	8	2	850	34	50

* ($TiCl_3$), $AlCl_3$ ("TAC 141" - 東京の東邦チタン社製)

実施例	M. I.	T_B (Kg/cm)	E (%)	M_{100} (Kg/cm)	M_{200} (Kg/cm)	M_{500} (Kg/cm)	引裂強さ (Kg/cm)	結晶融点 ($^{\circ}C$)	圧縮固定 'B'	バシヨフ 粘性	シヨアの軟さ		T θ ($^{\circ}C$)
											A	D	
8	136	289	680	165	169	172	決定せず	150	87	41	98	67	-18
9	64	211	475	130	184	144	' '	148	89	89	98	62	-21
10	105	211	700	158	162	165	' '	151	87	22	98	67	-18
11	20	190	550	703	809	105	' '	148	81	80	95	46	-26
12	10	221	530	949	109	141	' '	148	84	82	97	50	-24
13	43	228	730	703	844	942	661	147	84	27	92	43	-24

実施例 14-19

実施例 13 記載の方法によりさらに重合実験を行なったが、下記に示すように実施例 14 及び 19 以外では 2 L の攪拌式反応器を用いた。表 V 表及び表 VI 表は夫々反応条件と物理的性質を示すものである。前者は表 II 表の脚注に示した方法で決定された。

表 V 表 重合条件

実施例	プロピレン (cc)	ヘキサン (cc)	n-ヘキセン-1 (cc)	母量体に基づく Ti(モル%)	TiCl ₄ (ミリモル)	DEAC (ミリモル)	TEAL (ミリモル)	H ₂ (kg/at)
14*	6565	0	3500	0.016	20 a	45	96	0.35 40℃にて
15	150	650	200	.182	5 b	9	0.8	-
16	175	650	175	.127	5 c	12	1.6	1.4 20℃にて
17	200	650	150	.121	5 c	7.6	1.2 ^d	-
18	200	650	150	.121	5 c	7.6	3.2 ^d	-
19*	3300	4000	3500	.053	40 c	90	1.6	1.4 20℃にて

a - 実施例1と同様

b - 'TAC 141', 東邦ナタン製

c - 'TiCl₄AAX', ステウファア-ケミカル・カンパニーd - TEALではなく[(B*)₂mp]₂Al(i₂oB*)₃

* - 実施例1B記載の反応器。

表 V 表 重合条件 (続き)

実施例	停留時間 (分)	反応器		収量 (g)	ヘキセン (wt%)	結晶収数
		P (psi)	温度 (℃)			
14	180	240→156	50	2637	14	67
15	45	80→30	47	80	37	46
16	40	60→20	45→47	90	22	56
17	30	20→5	25	45	19	59
18	30	15→5	27	50	11	58
19	180	120→27	40	2100	27	55

実 験 値	M. I.	T B kg/cm	E kg	M100 kg/cm	M200 kg/cm	M800 kg/cm	軟 化 点	C. S. ° B	バシロア % 性	シロアかたさ A D	T V (° C)	備 考
14	18	162	650	141	148	151	148	-	-	-	-	-26
15	04	141	410	633	809	112	142	80	24	92	48	-28
16	35	169	500	105	116	123	149	決定せず	30	96	45	-22
17	01	316	600	112	123	155	151	80	37	99	58	-20 脱化温度-22°C
18	162	253	420	141	144	155	143	87	40	99	64	-13
19	45	183	540	984	109	123	148	81	28	90	48	-23

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 委任状及びその訳文 各 1 通
- (3) 国籍及び法人証明書並びにこれらの訳文 各 1 通
- (4) 優先権証明書及びその訳文 各 2 通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

- (1) 発 明 者
 - 住 所 アメリカ合衆国デラウェア州19810ウイルミントン・
 - カーディフ・ロミリロード3207
 - 氏 名 アーロン・テュン・リオン・スー
 - 氏 名
 - 氏 名
 - 氏 名
 - 氏 名
 - 氏 名
- (2) 特 許 出 願 人
 - 住 所
 - 名 称
 - (氏名)
 - 代 理 人
 - 国 籍
- (3) 代 理 人
 - 住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
 - 日 本 自 転 車 会 館
 - 氏 名(6314) 弁護士 深 瀬 秀 夫

手 続 補 正 書 (自 記)

昭和48年10月24日

特許庁長官 有 限 公 司 殿

1. 事件の表示

昭和48年特許第91369号

2行

2. 発 明 の 名 称

ポリプロピレン-(ヘキセン-1)共重合体の製造方法

3. 発明をする者

事件との関係 特許出願人
住 所 アメリカ合衆国デラウェア州ウイルミントン・
マーケットストリート1007
名 称 イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・
(氏 名) アンド・カンパニー

4. 代 理 人

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
日 本 自 転 車 会 館
氏 名(6078) 弁護士 小 田 島 平 吉
住 所 同上
氏 名(6314) 弁護士 深 瀬 秀 夫

5. 改正命令の日付

昭和 年 月 日 (発送日)

6. 改正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

7. 改正の内容

- (1) 本特許請求の範囲の全文(明細書第1頁第6-15行)を明細書の通り訂正する。

以 上

(特許請求の範囲)

(1) 析出度が40～70であり、0.01～2
 0.0g/1.0分のメルト・インデックスを有
 し1つヘキセン・1含量が共重合体の10～
 50重量部であるプロピレン及びヘキセン・
 1のエラストマー性共重合体を製造するに当
 り、プロピレンとヘキセン・1との混合を、
 1種又はそれ以上の飽和炭化水素又は前記炭化
 水素のスラリー中で、0～100℃の温度
 及び1.4～2.11g/1ccの圧力にて、適量
 のγ-三塩化チタン、及び有機アルミニウム
 化合物又は有機アルミニウム化合物と有機溶
 剤の第ⅠA、ⅡAもしくはⅢA族の単一もし
 くは混合を塩素化合物との混合物から成り、
 且しアルミニウム対チタンの比が約0.8～4

であり、且つ他のすべての金属付アルミニウ

ムの原子比が1を越えず、そして反応中の水

素の^(炭素原子)炭化水素の最大数が1.8である状態を用い、

57加入

炭素モノマーが共重合体に於くとも10重量部

するような条件下に行なうことを特徴とする、

上記エラストマー性共重合体の製造方法。 1